

0718238-1

На правах рукописи

ГАЙНУТДИНОВА ДИЛЯРА ФАРИТОВНА

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
СЕЛЕНА, ОСНОВАННЫЕ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ И НОВЫХ
ИНДИКАТОРНЫХ РЕАКЦИЯХ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2000

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Казанского государственного университета имени В. И. Ульянова–Ленина.

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор Г. К. Будников
кандидат химических наук,
доцент А. Р. Гарифзянов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ льные оппоненты: доктор химических наук,



870084

профессор В. И. Гороховская
кандидат химических наук,
доцент Г. А. Боос

Ведущая организация: Башкирский государственный
университет

Защита состоится “ 2 ” ноября 2000 г в 14⁰⁰ часов
на заседании специализированного Совета К 053.29.02 по химическим нау-
кам Казанского государственного университета имени В.И. Ульянова-
Ленина (ул. Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудито-
рия).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского
университета.


Отзывы на автореферат просим посылать по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан “ 2 ” октября 2000 г

Ученый секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук

 Н. Р. Федотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Большой интерес, проявляемый в настоящее время к определению селена в объектах окружающей среды обусловлен токсичными свойствами при сравнительно низких концентрациях, и одновременно значимостью его как микроэлемента в жизни человека и животных.

К настоящему времени в развитии инструментальных методов определения селена замечен значительный прогресс. Для большинства физических и физико-химических методов практически достигнуты предельные значения минимально определяемых содержаний. Доступность методов анализа, позволяющих проводить надежные измерения на уровне фоновых концентраций, является одним из важных факторов, влияющих на дальнейший прогресс в исследовании роли и поведения селена в биосфере. В связи с этим актуальной задачей является разработка и поиск достаточно дешевых и простых в исполнении методов определения селена с пределами обнаружения на уровне нг/л. Эта задача может быть решена путем сочетания высокоселективных методов концентрирования с высокочувствительными методами определения селена. Весьма перспективным в этом отношении представляется сочетание высокочувствительных, но недостаточно селективных кинетических методов определения с экстракцией. С целью поиска методов отличающихся высокой чувствительностью, задача работы состояла в изучении новых индикаторных реакций для определения селена.

Цель работы. Исследование и разработка способов повышения чувствительности определения селена на основе кинетических методов с использованием новых индикаторных реакций и применением экстракционного концентрирования, разделения селена в системах, содержащих ионы различных металлов. В задачу работы входила оценка возможностей ряда индикаторных реакций в модифицированных условиях проведения анализа с подбором различных индикаторных веществ, а также поиск рабочих условий экстракции селена с применением дитиокислот фосфора и других реагентов.

Научная новизна работы. Впервые предложены новые индикаторные реакции для определения селена, основанные на взаимодействии серосодержащих органических соединений с метиленовым синим. Показана возможность применения в качестве индикаторных веществ ряда красителей в реакции между семикарбазидом и броматом. Предложено использовать в качестве индикаторного вещества нильский синий в реакции с сульфидом натрия. Показана перспективность использования дитиокислот фосфора для селективного концентрирования и отделения от мешающих элементов с последующим сочетанием экстракции с кинетическим и рентгенофлуоресцентным определением селена.

Практическая значимость работы. Проведенные в диссертационной работе исследования позволяют расширить круг и повысить чувствительность и селективность реакций, используемых для определения селена. На основе изученных индикаторных реакций предложены новые высокочувствительные способы определения селена (IV) в природных водах и донных отложениях.

На защиту выносятся:

1. Результаты изучения ряда реакционных систем, катализируемых соединениями селена (IV), и оценка возможностей их использования для определения селена в объектах окружающей среды и фармпрепаратах.
2. Данные о применении дитиокислот фосфора в качестве селективных экстрагентов для извлечения селена (IV) и использовании жидкостной экстракции дитиокислотами фосфора в сочетании с кинетическим и рентгенофлуоресцентным определением селена.
3. Новые индикаторные реакции, основанные на применении ряда серосодержащих органических соединений, для определения малых количеств селена (IV).
4. Разработанные экстракционно-кинетические способы определения селена (IV) на основе высокочувствительных каталитических реакций в объ-

УДК 543.42.01
им. Н. И. Лобачевского
Казанского гос. университета

ектах окружающей среды.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: итоговой научной конференции КГУ (Казань, 1997 г.), III и IV Всероссийских конференциях “Экоаналитика-98” и “Экоаналитика-2000” (Краснодар, 1998 г. и сентябрь 2000 г.), Международной конференции по аналитической химии. (Алматы, 1998 г.), XI Российской конференции по экстракции (Москва, 1998 г.), VII Всероссийской конференции “Органические реагенты в аналитической химии” (Саратов, 1999 г.), Всероссийской конференции “Химический анализ веществ и материалов” (Москва, 2000 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи и 9 тезисов докладов, 3 статьи находятся в печати.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 173 страницах компьютерной верстки, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (4 главы), выводов, списка цитируемой литературы (127 наименований), приложения, содержит 49 рисунков и 44 таблицы. В приложении даны тексты программ, применяемых для обработки кинетических данных.

Научным консультантом диссертанта являлась д.х.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ В.Ф. Торопова.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре проведена оценка состояния методов определения малых количеств селена в объектах окружающей среды. Описаны наиболее перспективные методы анализа селена применяемые для определения элемента на уровне фоновых концентраций. Рассмотрены кинетические методы определения следовых количеств селена (IV), показаны их преимущества и обсуждены недостатки. Представлен обзор данных по экстракционному концентрированию и отделению селена от сопутствующих элементов.

Приведены литературные данные описывающие применение рентгенофлуоресцентной спектроскопии для определения малых количеств селена.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура

В работе использовали реактивы марок х.ч. и ч.д.а. Дитиокислоты фосфора $(C_2H_5O)_2PSSH$, (изо- $C_3H_7O)_2PSSH$, $(C_4H_9O)_2PSSH$, (цикло- $C_6H_{11}O)_2PSSH$, $(i-C_5H_{11})_2P(S)OH$, использованные в качестве экстрагентов для разделения и концентрирования селена, получены по методикам, описанным в литературе.

Растворы серосодержащих соединений, использованных в работе (сульфида натрия, 2,3-димеркаптопропионовой кислоты, тиояблочной кислоты, 2,3-меркаптопропансульфоната натрия, рубеоноводородной кислоты, цистеина) готовили по точным навескам и стандартизовали иодометрическим методом.

Красители, применяемые в качестве индикаторных веществ (метиленовый синий, нильский синий А, метиловый оранжевый, индигосульфат калия и др.) были марки ч.д.а. Растворы этих красителей готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде.

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, а также очищенные перегонкой изопропанол, толуол, хлороформ.

Скорость индикаторной реакции контролировали спектрофотометрическим методом на приборе СФ-26, снабженном термостатированной кюветной камерой подключенной к термостату $U 15^{\circ}$. Для измерения рН растворов применяли иономер И-120.1.

Обработку линейных зависимостей проводили по типовым компьютерным программам.

При проведении кинетических измерений использовался сосуд – смеситель с тремя отростками. В таком сосуде изолированно друг от друга термостатировали три раствора. По истечении периода, необходимого для уста-

новления теплового равновесия, растворы смешивали, переворачивая и встряхивая сосуд; одновременно включали секундомер. Далее раствор переносили в термостатируемую кювету и измеряли изменение оптической плотности на спектрофотометре во времени.

Определение селена (IV) с использованием каталитической реакции окисления семикарбазида броматом

Селен является эффективным катализатором в окислительно-восстановительных реакциях. В литературе описан способ, основанный на каталитическом действии селена (IV) в реакции окисления семикарбазида броматом калия, где за ходом реакции следят по обесцвечиванию красителя резазурина. Он отличается достаточной селективностью и экспрессностью. С целью поиска новых подходящих индикаторных веществ для расширения возможностей этого способа изучено поведение широкого круга красителей в реакции каталитического окисления семикарбазида броматом (табл. 1). Сняты спектры поглощения этих красителей, выбраны длины волн, соответствующие максимальному значению молярного коэффициента поглощения (ϵ), затем фиксировалось изменение оптической плотности во времени растворов, содержащих краситель, семикарбазид, бромат, хлороводородную кислоту в присутствии и в отсутствии селена. Наиболее подходящими являются индикаторы, для которых отношение скоростей каталитической и некаталитической реакций имеет максимальное значение.

Как видно из табл. 1, лучшие результаты достигаются при использовании в качестве индикаторных веществ метилового оранжевого, индигосульфоната калия, тропеолина 000, бериллона-2 и торона. Кинетические зависимости для четырех последних красителей представлены на рис. 1.

Наиболее подробно была изучена реакция с применением метилового оранжевого, как реагента наиболее доступного и устойчивого при хранении.

Кинетические зависимости фиксировали при $\lambda = 505$ нм в кюветах 1 см. Оптическая плотность растворов, содержащих семикарбазид, бромат калия, метиловый оранжевый и хлороводородную кислоту линейно убывает во вре-

Табл. 1. Результаты исследования некоторых красителей в качестве индикаторных веществ в реакции окисления семикарбазида броматом

$$C_{СК} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ М}, C_{БК} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ М}, C_{HCl} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ М}$$

Название красителя	Концентрация красителя, 10^5 М	λ_{max} , нм	ΔA_{15} некаталитическая	ΔA_{15} $C_{Se} = 1$ мкг/мл	ΔA_{15} $C_{Se} = 2,6$ мкг/мл
Торон I	7,4	480	0,015	0,022	0,067
Арсеназо I	1,1	470	0,004	0,016	0,018
Хромовый темносиний	1,3	530	0,017	0,022	0,039
Эриохром черный	7,7	490	0,026	0,042	0,048
Кислотный яркокрасный	2,9	530	0,022	0,036	0,041
Тропеолин 000	2,0	515	0,016	0,062	0,141
Метиловый оранжевый	3,0	505	0,005	0,026	0,040
Хромотроп ББ	1,6	585	0,017	0,026	0,029
Галлион-2	1,3	520	0,017	0,022	0,029
Бериллон-2	1,0	550	0,014	0,036	0,091
Индигосульфонат калия	3,1	605	0,139	0,160	0,337
Бромфеноловый красный	2,8	500	0,002	0,003	0,003
Бромкрезоловый пурпуровый	6,7	400	0,03	0,005	0,006
Бромтимоловый синий	5,6	460	0	0	0,001

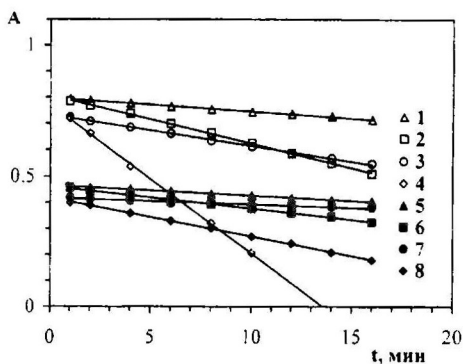


Рис. 1. Кинетические зависимости для каталитической системы бромат-семикарбазид с использованием в качестве индикаторных веществ тропеолина 000 (1, 2); индигосульфоната калия (2,3); торона I (3, 4); бериллона 2 (5,6). 1, 3, 5, 7 – некаталитические реакции, 2, 4, 6, 8 – реакции в присутствии 2,6 мкг/мл селена (IV).

мени, что позволяет использовать для определения концентрации катализатора метод фиксированного времени или метод тангенсов. Типичный вид кинетических зависимостей приведен на рис. 2.

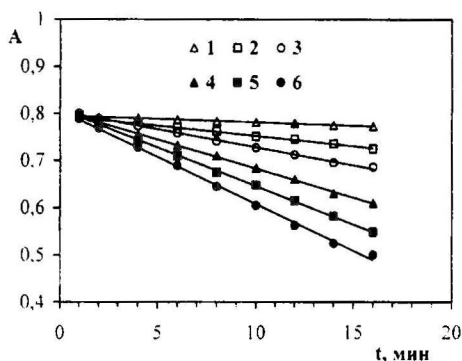


Рис. 2. Кинетические зависимости для реакционной системы семикарбазид - бромат - метиловый оранжевый в присутствии различных концентраций Se (IV). Концентрация селена (IV): 1 – 0; 2 – 1,05 мкг/мл; 3 – 2,63 мкг/мл; 4 – 5,26 мкг/мл; 5 – 7,9 мкг/мл; 6 – 13,2 мкг/мл.

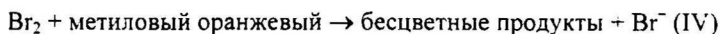
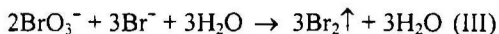
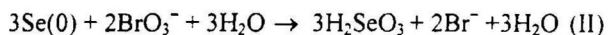
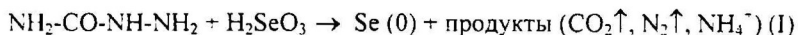
В выбранных рабочих условиях проведения индикаторной реакции уравнение градуировочной зависимости полученное путем обработки результатов по методу наименьших квадратов имеет вид (C_{Se} , мкг/мл):

$$\Delta A_{15} = (0,0045 \pm 0,0002) + (0,00904 \pm 0,00003) \times C_{Se} (r = 0,9999; s = 0,0004,$$

$n = 6)$, где ΔA_{15} – изменение оптической плотности за 15 мин.

Градуировочный график линеен в интервале концентраций селена (IV) 0,8 – 18,4 мкг/мл. Предел обнаружения селена, вычисленный по 3s – критерию, составляет 0,5 мкг/мл.

На основании полученных результатов можно предположить, что каталитический процесс протекает по схеме:



В общее кинетическое уравнение этой реакции должны входить концентрации семикарбазида, бромата, красителя, селена и концентрация ионов водорода.

Особых преимуществ перед метиловым оранжевым применение торона I, тропеолина 000, индигосульфоната калия, бериллона-2 не дает, хотя при использовании индигосульфоната калия несколько повышается чувствительность. Предел обнаружения селена, вычисленный по 3 с критерию, равен 0,1 мкг/мл. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций селена (IV) 0,1 – 5,2 мкг/мл. Правильность способов на основе изученных реакций проверена на модельных растворах методом “введено-найдено”. Способ с использованием красителя метилового оранжевого использован для определения селена в некоторых фармпрепаратах (табл. 2).

Табл. 2. Результаты определения селена (IV) в фармпрепаратах по реакции семикарбазид – бромат с использованием в качестве индикаторного вещества метилового оранжевого (n = 3, P = 0,95)

Содержание селена (мкг/г)	Найдено кинетическим методом (мкг/г)	S	S _r
Витамустин 25	25,7±2,4	1,0	0,04
Пленил 25 *	25,1±3,2	1,8	0,03

* содержание цинка 1,435 мг/г, меди 0,420 мг/г.

Способы на основе изученных реакций отличаются простотой, доступностью, возможностью определения в присутствии ионов многих металлов, а

также применения устойчивых во времени реагентов, имеют хорошие метрологические характеристики - S_r находится в пределах 0,01-0,09. По чувствительности они не уступают известному способу с применением индикаторного вещества резавина.

Определение селена (IV) кинетическим методом, основанным на восстановлении некоторых красителей сульфид-ионами

Определение селена (IV) кинетическим методом, основанным на восстановлении метиленового синего сульфид-ионами

Несмотря на то, что для определения Se (IV) известно большое количество индикаторных реакций, в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы, одним из наиболее чувствительных остается способ, основанный на реакции восстановления метиленового синего (МС) и некоторых других красителей сульфид-ионами.

На рис. 3 показано изменение оптической плотности МС в присутствии избытка сульфид-ионов. Реакция характеризуется индукционным периодом,

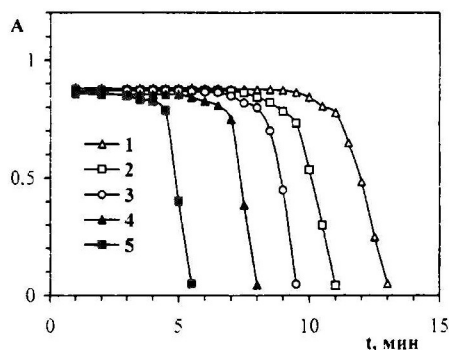


Рис. 3. Кинетические кривые реакции восстановления метиленового синего сульфид-ионами в присутствии селена (IV). Концентрации селена: 1 — 0; 2 — 0,016 мкг/мл; 3 — 0,032 мкг/мл; 4 — 0,16 мкг/мл; 5 — 0,46 мкг/мл.

длительность которого в присутствии Se (IV) сокращается. В выбранных оптимальных условиях проведения индикаторной реакции уравнение градуировочной зависимости продолжительности индукционного периода (t_i , мин) от концентрации C_{Se} (мкг/мл) имеет вид:

$$t_i = (13,04 \pm 0,01) + (-68,1 \pm 0,5) \times C_{Se} \quad (r = 0,9999, s = 0,013; n = 7)$$

Градуировочный график линеен в интервале концентраций селена 0,008 – 0,8 мкг/мл. Предел обнаружения селена составляет 0,008 мкг/мл.

С целью повышения чувствительности этого способа была изучена возможность экстракционного концентрирования селена (IV) с применением дитиокислот фосфора с последующим кинетическим определением. Дитиокислоты фосфора в отличие от других серосодержащих реагентов применяемых для извлечения селена проявляют высокую устойчивость к окислению и гидролизу в кислой среде. Согласно литературным данным большинство элементов взаимодействующих с ними экстрагируются дитиокислотами фосфора из нейтральных и слабокислых сред, в тоже время извлечение селена наблюдается только из сильноокислых сред. Как показано на рис. 4 количественная экстракция Se (IV) диэтилдитиофосфорной кислотой происходит из сред с $pH < 2$.

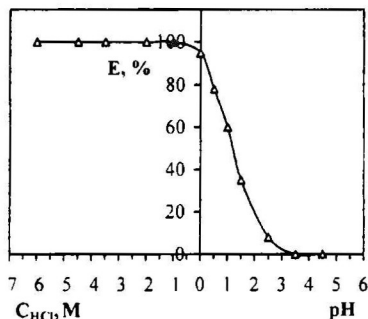


Рис. 4. Зависимость степени извлечения селена от кислотности водной фазы при экстракции селена диэтилдитиофосфорной кислотой. $C_{Se} = 5 \times 10^{-4} M$; $C_{ДТФК} = 4 \times 10^{-3} M$; $V_R = 5$ мл; $V_0 = 2$ мл.

Поэтому путем экстракции сопутствующих элементов из слабокислых сред, а потом добавления концентрированной хлороводородной кислоты возможно селективное концентрирование селена. Для успешного сочетания экстракционного концентрирования и отделения селена от сопутствующих элементов с последующим кинетическим определением изучено влияние дитиокислот фосфора и изопропилового спирта применяемого для растворения

экстракта вводимого в каталитическую систему на ход некаталитической и каталитической реакции. Диэтилдитиофосфат-ионы не влияют на результаты определения, а добавление изопропилового спирта повышает чувствительность исследованного способа (рис. 5).

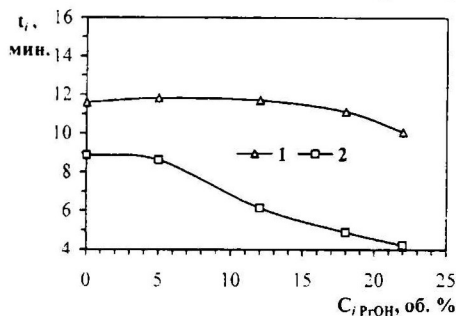


Рис. 5. Зависимость длины индукционного периода некаталитической (1) и каталитической (2) реакций сульфида натрия с метиленовым синим от содержания изопропилового спирта.

Предлагаемый метод обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками. При определении 2 мкг/л Se (IV) ($n = 12$) $S_r = 0,13$. По чувствительности разработанный экстракционно-кинетический способ превосходит известный кинетический метод по этой реакции с применением ионообменного отделения мешающих элементов. С использованием этой экстракционно-кинетической методики было проведено определение общего содержания селена в различных природных объектах. В табл. 3 представлены результаты определения селена в донных отложениях реки Нокса методами экстракционно-кинетическим и контрольным – рентгенофлуоресцентным методом (РФСА).

Табл. 3. Результаты определения селена в донных отложениях реки Нокса ($n = 4$, $P = 0,95$)

N	РФСА, мкг/г	Sr	Кинетический метод, мкг/г.	Sr
1	$0,50 \pm 0,10$	0.14	$0,50 \pm 0,02$	0,04
2	$0,16 \pm 0,02$	0,10	$0,16 \pm 0,02$	0,09

Определение селена (IV) кинетическим методом, основанным на восстановлении нильского синего А сульфид-ионами

Впервые изучена возможность применения в качестве индикаторного вещества оксазинового красителя нильского синего А в реакции с сульфид-ионами. Реакция между этим красителем и сульфид-ионами заметно ускоряется в присутствии соединений Se (IV). На рис. 6 показан вид кинетических кривых при pH 8,5 и pH 12. В обоих случаях проявляется каталитическое действие селена.

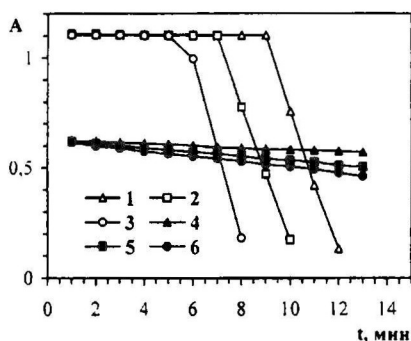


Рис. 6. Кинетических кривые при pH = 8,5 (1 - 3) и pH = 12 (4 - 6) реакции сульфида натрия с нильским синим А. Условия проведения реакций при pH = 8,5: $C_{\text{сульфида}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ М}$; $C_{\text{НСА}} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ М}$ при pH = 12: $C_{\text{сульфида}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{НСА}} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ М}$. Концентрации селена (IV): 2, 5 – 0,009 мкг/мл; 3, 6 – 0,043 мкг/мл.

В интервале pH 8-10,6 обнаруживается индукционный период. При pH 12 индукционный период отсутствует. Наибольшая чувствительность наблюдается в интервале pH 8-9. Установлено, что некаталитическая и каталитическая реакции имеют первый порядок как по концентрации сульфида, так и красителя. Оптимальными концентрациями реагентов для определения селена при условии, если для оценки скорости реакции использовать $\text{tg } \alpha$ линейного участка кинетической кривой, являются: $1,3 \times 10^{-2} \text{ М}$ раствора сульфида натрия $3,8 \times 10^{-5} \text{ М}$ раствора нильского синего. При повышении температуры скорость некаталитической реакции возрастает. При изменении температуры в интервале 15-30° C $\text{tg } \alpha$ изменился от -0,122 до -0,609.

Зависимость тангенса угла наклона линейного участка кинетической

кривой ($\lg \alpha$) от концентрации селена имеет следующий вид C_{Se} (мкг/мл):

$$\lg \alpha = (0,06 \pm 0,03) - (0,02 \pm 0,01) \times C_{Se} \quad (r = 0,996; s = 0,03; n = 6)$$

Линейная зависимость скорости реакции от концентрации Se (IV) соблюдается в интервале концентраций 0,008 – 0,16 мкг/мл. Рассчитанный по 3 с критерию предел обнаружения селена равен 0,008 мкг/мл.

Для отделения селена от элементов, мешающих определению, предложено использовать их экстракцию с применением диэтилдитиофосфорной кислоты из сред с pH 3-4. Метод был проверен на модельных растворах на основе природной поверхностной воды и минеральной воды. Предложенная комбинированная методика является достаточно чувствительной (ПрО 8 нг/мл), экспрессной (одно определение длится не более 20 минут) и простой в выполнении.

Новые индикаторные реакции с участием серосодержащих органических соединений в реакции восстановления метиленового синего

Представляло интерес, исследовать возможность проявления каталитического действия селена в реакциях серосодержащих соединений с метиленовым синим. В качестве реагентов были рассмотрены следующие серосодержащие соединения, проявляющие восстановительные свойства: тиацетамид, тиомочевина, дитиофосфаты, дитиокарбаминаты, рубеановодородная кислота, тиюблочная кислота, цистеин, 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, дитиомеркаптопропионовая кислота. Каталитическое действие селена проявляется в реакциях с участием рубеановодородной, тиюблочной кислот, цистеина, 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия, дитиомеркаптопропионовой кислоты.

Реакция 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия с метиленовым синим

В щелочной среде, как и в системе с сульфидом натрия для реакции вос-

становления метиленового синего 2,3-димеркаптапропансульфонатом натрия (унитиолом), обнаруживается индукционный период. Наибольший каталитический эффект наблюдается при pH 10.

В выбранных оптимальных условиях проведения индикаторной реакции получена следующая зависимость продолжительности индукционного периода (t_i , мин) от концентрации селена C_{Se} (нг/мл):

$$t_i = (7,3 \pm 0,1) + (-9,5 \pm 0,5) \times C_{Se} \quad (r = 0,994, s = 0,2, n = 6)$$

Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций селена 4-70 нг/мл. Предел обнаружения составляет 4 нг/мл.

Поскольку унитиол образует растворимые комплексы с ионами многих металлов, ожидалась большая селективность способа по сравнению с применением сульфид-ионов. Однако большинство изученных ионов мешают определению селена уже в 10-кратном количестве. Для отделения ионов меди (II), оказывающих мешающее влияние в эквимольных количествах предложено использовать вместо, диэтилдитиофосфорной кислоты, дигексидитиофосфорную кислоту в хлороформе, которая в слабокислых средах практически не переходит в водную фазу.

Определение селена, основанное на реакции восстановления метиленового синего рубеановодородной кислотой (дитиоксамидом)

На рис 7 приведен типичный вид кинетических зависимостей для реак-

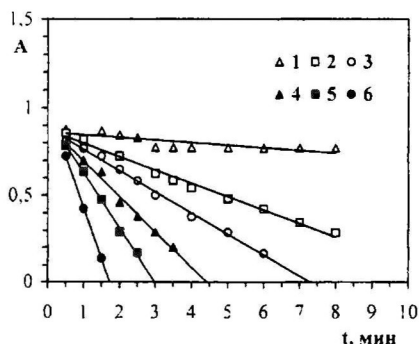
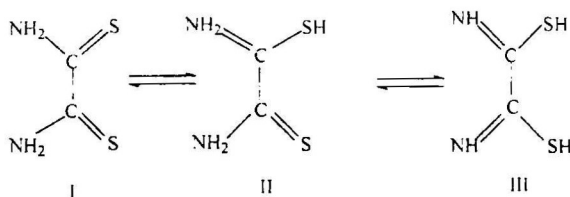


Рис. 7. Кинетические кривые реакции восстановления метиленового синего рубеановодородной кислотой в присутствии различных концентраций Se (IV) $C_{РВК} = 8,3 \times 10^{-4}$ М, $C_{МС} = 3,0 \times 10^{-5}$ М, pH = 7). Концентрации селена (IV): 1 – 0; 2 – 0,18 нг/мл; 3 – 1,75 нг/мл; 4 – 2,63 нг/мл; 5 – 4,38 нг/мл; 6 – 8,7 нг/мл.

ции восстановления метиленового синего рубановодородной кислотой (РВК), они являются линейными. Максимальный каталитический эффект наблюдается при рН 7.

При концентрации рубановодородной кислоты до 8×10^{-4} М некаталитическая реакция практически не идет. Обнаружено, что с повышением концентрации РВК наблюдается резкий скачок увеличения скорости некаталитической и каталитической реакций и уменьшение каталитического эффекта. Молекула рубановодородной кислоты содержит две тиоамидные группы. Известны другие формы (II, III), существующие в щелочной среде в равновесии с I:



Смещение равновесия в сторону форм (II), (III) возникает в связи с более высокой кислотностью тиольной группы по сравнению с амидным атомом азота. По-видимому, благодаря существованию форм II и III, РВК вступает в реакцию с метиленовым синим.

В выбранных рабочих условиях проведения индикаторной реакции получена следующая зависимость тангенса угла наклона линейного участка кинетической кривой ($\text{tg } \alpha$) от концентрации селена C_{Se} (нг/мл):

$$\text{tg } \alpha = (0,044 \pm 0,002) + (-0,0205 \pm 0,0004) \times C_{\text{Se}} (r=0,9992; s=0,003; n=5),$$

Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций селена 0,16 – 8 нг/мл. Предел обнаружения селена составляет 0,16 нг/мл. Реакция достаточно селективна, особенно в присутствии меди (II).

Реакция тиояблочной кислоты с метиленовым синим

Присутствие малых количеств селенита натрия ускоряют реакцию вос-

становления МС тиюаблочной кислотой. Реакция протекает с линейным убыванием оптической плотности во времени только в кислой среде $\text{pH} = 0 - 3$. При $\text{pH} = 2,5$ каталитический эффект наиболее заметно выражен (рис. 8).

В выбранных рабочих условиях проведения индикаторной реакции получена следующая зависимость тангенса угла наклона линейного участка кинетической кривой ($\text{tg}\alpha$) от концентрации селена C_{Se} (нг/мл):

$$\text{tg}\alpha = (0,0366 \pm 0,0004) + (-0,0125 \pm 0,0002) \times C_{\text{Se}}$$

$$(r = 0,999; s = 0,27 \times 10^{-2}; n = 7)$$

Градуировочный график линеен в интервале концентраций селена 0,35 – 8 нг/мл. Минимальное количество селена (IV), которое можно определить по этой реакции, равно 0,3 нг/мл.

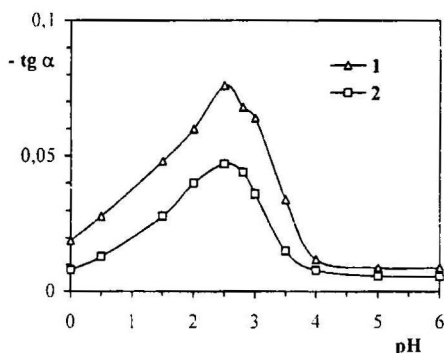


Рис. 8. Зависимость скорости некаталитической (1) и каталитической реакций с участием тиюаблочной кислоты от pH . ($C_{\text{Тя}} = 2,2 \times 10^{-2}$ М, $C_{\text{МС}} = 3,5 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{Se}} = 4,38$ нг/мл)

Показано, что 100 - кратные количества ионов Cd (II) , Fe (III) , 10 - кратные количества ионов Cu (II) , Te (IV) не влияют на результаты определения селена. Ионы Pb (II) , арсенит - ионы ускоряют реакцию, а ионы Ni (II) оказывают ингибиторное действие.

Реакция 2,3-димеркаптопропионовой кислоты с метиленовым синим как индикаторная для определения селена кинетическим методом

Изменение оптической плотности раствора метиленового синего в результате его восстановления 2,3-димеркаптопропионовой кислотой (ДМПК)

показано на рис. 9. Величина индукционного периода линейно убывает с ростом концентрации селена. Наибольший каталитический эффект наблюдается при pH 10.

Уравнение градуировочной зависимости продолжительности индукционного периода (t_i мин) от концентрации селена (C_{Se} нг/мл) имеет вид:

$$t_i = (11,5 \pm 0,1) + (-1,40 \pm 0,04) \times C_{Se} (r = 0,999; s = 0,14; n = 6),$$

Градуировочный график линейен в интервале концентраций селена 0,9 – 9,6 нг/мл. Предел обнаружения селена составляет 0,6 нг/мл.

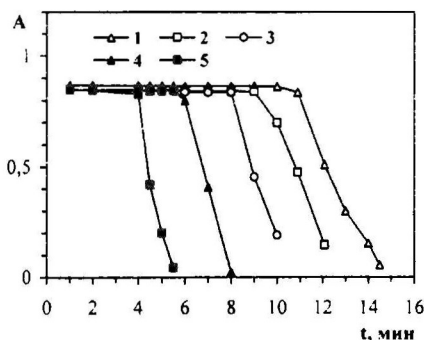


Рис. 9. Кинетические кривые реакции восстановления метиленового синего 2,3-димеркаптопропионовой кислотой. ($C_{ДМПК} = 2,6 \times 10^{-3}$ М, $C_{МС} = 3,0 \times 10^{-5}$ М, pH = 10,0) Концентрации селена (IV): 1 – 0; 2 – 0,87 нг/мл; 3 – 2,63 нг/мл; 4 – 4,5 нг/мл; 5 – 6,14 нг/мл.

Изучено влияние различных ионов металлов, образующих комплексные соединения с ДМПК, на результаты определения селена. Ионы Ni (II), Cd (II), Pb (II) Cr (III), Zn (II) в 100 - кратных количествах не мешают определению селена. Допустимо 10 - кратное количество ионов Co (II), As (III), Hg (II), Fe (III), Te (IV). Показано, что ионы Na^+ , K^+ , Li^+ , NO_3^- , NH_4^+ , ClO_4^- , CH_3COO^- не влияют на результаты определения.

Для удаления ионов меди можно использовать их экстракцию диэтилдитиофосфорной кислотой из слабокислых сред (табл. 5). С применением этого способа проведено определение селена в природных водах.

Табл. 5. Результаты определения селена кинетическим методом в модельных растворах с экстракционным отделением ионов меди (II) дитиодитиофосфорной кислотой. ($C_{Cu} = 1 \times 10^{-6}$ М, $n = 5$, $P = 0,95$)

Введено Se (IV), 10^8 М	Найдено Se (IV), 10^8 М	S	S _r
1,1	$1,0 \pm 0,2$	0,03	0,01
3,3	$3,4 \pm 0,2$	0,03	0,03

Представляет интерес сопоставить полученные результаты каталитического действия селена в реакциях между МС и различными серосодержащими реагентами. В табл. 6 приведены значения “кругооборотных чисел” для изученных реакций и минимально определяемые содержания селена.

Табл. 6. “Кругооборотные числа”, пределы обнаружения реакций с применением изученных серосодержащих реагентов

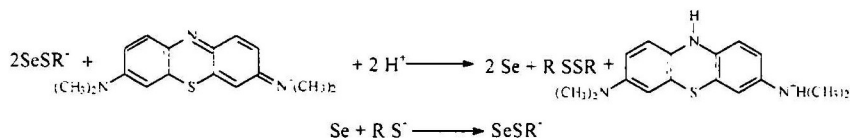
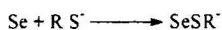
Реагент	N _k	C _{min} (нг/мл)
Унитиол	19,7	4,0
2,3-димеркаптопропионовая кислота	29,4	0,6
Тиояблочная кислота	66,2	0,3
Рубеановодородная кислота	78,6	0,16

В соответствии с этими данными каталитическая активность изученных соединений изменяется в порядке:

Унитиол < 2,3 – димеркаптопропионовая кислота < тиояблочная кислота < рубеановодородная кислота

По-видимому, это связано с изменением окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств соединений в этом ряду. Однако надежные данные об окислительно-восстановительных потенциалах соответствующих систем в литературе отсутствуют, что не позволяет обсуждать механизм процесса и объяснить особенности поведения этих

реагентов. Тем не менее, общую схему каталитического действия селена в реакциях тиольных соединений по аналогии с соответствующей реакцией с сульфид-ионами можно представить в следующем виде:



В результате проведенного исследования предложены новые варианты кинетических методов определения селена, характеризующиеся доступностью, экспрессностью, достаточной чувствительностью. В табл. 7 суммированы основные характеристики изученных систем.

Табл. 7. Основные характеристики изученных каталитических систем

Каталитическая система	Основные условия определения	Про	Способы удаления мешающих ионов
Семикарбазид – бромат с индикатором метиловым оранжевым	pH = 1,0; C _{СК} = 6,6 × 10 ⁻³ М; C _{БК} = 1,3 × 10 ⁻³ М; C _{НCl} = 4,4 × 10 ⁻² М; C _{МО} = 2,9 × 10 ⁻⁵ М	500 нг/мл	Маскирование ЭДТА
Семикарбазид – бромат с индикатором индигосульфатом калия	pH = 1,0; C _{СК} = 6,6 × 10 ⁻³ М; C _{БК} = 1,3 × 10 ⁻³ М; C _{НCl} = 4,4 × 10 ⁻² М; C _{ИСК} = 3,1 × 10 ⁻⁵ М.	100 нг/мл	Маскирование ЭДТА
Метиленовый синий – гидросульфид	pH = 10,8; C _{сульфида} = 1,16 × 10 ⁻³ М;	1 нг/мл	Маскирование ЭДТА и экстракция диэтил-

	$C_{MC} = 1,89 \times 10^{-5} \text{ M.}$		дитиофосфорной кислотой
Нильский синий – гидросульфид	$pH = 8,0;$ $C_{\text{сульфида}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M,}$ $C_{HCA} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ M,}$ $t = 20^{\circ}-25^{\circ}\text{C.}$	8 нг/мл	Экстракция диэтилдитиофосфорной кислотой
Метиленовый синий – унитиол	$pH = 11,0;$ $C_{\text{УТ}} = 7,3 \times 10^{-4} \text{ M;}$ $C_{MC} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M;}$	0,004 мкг/мл	Маскирование ЭДТА и экстракция диэтилдитиофосфорной кислотой
Метиленовый синий – рубановодородная кислота	$pH = 7,0;$ $C_{\text{РВК}} = 8,3 \times 10^{-4} \text{ M;}$ $C_{MC} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M.}$	0,16 нг/мл	Маскирование ЭДТА
Метиленовый синий – тиояблочная кислота	$pH = 2,5;$ $C_{\text{ТЯ}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M;}$ $C_{MC} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M.}$	0,3 нг/мл	Маскирование ЭДТА
Метиленовый синий – 2,3-димеркаптопропионовая кислота	$pH = 10,0;$ $C_{\text{ДМПК}} = 2,68 \times 10^{-3} \text{ M;}$ $C_{MC} = 2,97 \times 10^{-5} \text{ M.}$	0,6 нг/мл	Маскирование ЭДТА и экстракция диэтилдитиофосфорной кислотой.
Метиленовый синий – цистеин	$pH = 9,18;$ $C_{\text{ЦН}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M;}$ $C_{MC} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M.}$	26 нг/мл	-

Эти данные могут быть полезными при разработке методик анализа конкретных образцов. Все изученные реагенты позволяют повысить чувствительность определения селена по сравнению с реакцией сульфид-ионм. Наибольший интерес в аналитическом плане представляет 2,3-димеркаптопропионовая кислота, которая может быть применена для достаточно селективного и высокочувствительного определения селена. Определенный интерес представляет реакция тиояблочной кислоты с метиленовым синим, так как она протекает без индукционного периода, что раскрывает возможности использования этой реакции в проточных методах анализа.

На основании проведенного исследования разработаны способы определения малых количеств селена при его содержании в природных водах менее 10 мкг/л, в донных отложениях более 1 мкг/г и некоторых фармпрепаратах до 25 мкг/мл.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован выбор каталитических реакций, представляющих интерес для разработки новых вариантов кинетических методов определения малых количеств селена.
2. Для повышения чувствительности определения селена по его каталитическому действию в реакции семикарбазид – бромат показана возможность использования в качестве индикаторов метиловый оранжевый и индигокармин.
3. Найдены рабочие условия определения селена по его каталитическому действию в реакции метиленового синего гидросульфидом ($\text{PrO} = 1 \text{ мкг/л}$).
4. Показана возможность экстракционного концентрирования и выделения селена с применением дитиокислот фосфора.
5. Разработан простой и экспрессный рентгенофлуоресцентный метод определения селена с $\text{PrO} \sim 0,01 \text{ мкг/мл}$, основанный на селективной экстракции селена диэтилдитиофосфорной кислотой с последующим выпариванием экстракта на пористой матрице и измерением сигнала рентгеновской флуоресценции.
6. На основе каталитического действия соединений селена в реакции оксазинового красителя нильского синего А с гидросульфид-ионом возможно определение селена на уровне 8 нг/мл.
7. Предложены новые индикаторные реакции для определения селена, основанные на взаимодействии метиленового синего с рядом соединений, содержащих тиольную группу. Чувствительность определения изменяется в ряду: цистеин < унитиол < 2,3-димеркаптопропионовая кислота < тиюяблочная кислота < рубеоноводородная кислота .

8. Разработанные экстракционно-кинетические способы на основе изученных индикаторных реакций применены для определения малых количеств селена при его содержании в природных водах менее 10 мкг/л, в донных отложениях более 1 мкг/г и некоторых фармпрепаратах до 25 мкг/мл.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Д. Ф. Гайнутдинова, А. Р. Гарифзянов, М. Г. Габдуллин. Применение тиокислот фосфора в качестве экстракционных реагентов для извлечения селена // Молодеж. симп. по химии фосфорорганических соединений "Петербургские встречи-97" / Тез. докл. С.-Петербург, 1997. С. 19.
2. А. Р. Гарифзянов, Д. Ф. Гайнутдинова, Г. К. Будников. Аналитический контроль содержания селена в водных экосистемах: возможности и перспективы // III Всеросс. конф. с международным участием по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98" / Тез. докл. Изд - во Кубанского университета: Краснодар, 1998. С. 225-226.
3. А. Р. Гарифзянов, В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Д. Ф. Гайнутдинова. Кинетический метод определения селена, основанный на реакции окисления семикарбазида броматом // Международная конф. по аналитической химии / Тез. докл. Алматы, 1998 г. С. 32.
4. А. Р. Гарифзянов, Д. Ф. Гайнутдинова, С. В. Крюков. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение селена // XI Российская конференция по экстракции / Тез. докл. Москва, 1998. С. 252.
5. А. Р. Гарифзянов, Д. Ф. Гайнутдинова, В. Ф. Торопова, Г. К. Будников. Кинетический метод определения селена с использованием красителя ряда оксазинов нильского синего А // VII Всеросс. конф. "Органические реагенты в аналитической химии" / Тез. докл. Изд-во Саратовского университета: Саратов, 1999. С. 112.
6. Д. Ф. Гайнутдинова, А. Р. Гарифзянов, В. Ф. Торопова. Кинетический метод определения селена // Всеросс. конф. "Химический анализ веществ и ма-

териалов" / Тез. докл. Клязьма, М.: 2000. С. 94 - 95.

7. Д. Ф. Гайнутдинова, А. Р. Гарифзянов, Г. К. Будников, В. Ф. Торопова. Селен в объектах окружающей среды: химико-аналитический аспект / Проблемы экологической химии республики Татарстан. Изд - во: Экоцентр, Казань. 1998. С. 160 - 212.

8. А. Р. Гарифзянов, Г. К. Будников, В. Ф. Торопова, Д. Ф. Гайнутдинова. Кинетический метод определения селена с использованием реакции восстановления нильского голубого сульфид-ионами // Журн. аналит. химии. Т. 55. № 7. 2000. С. 750 - 754.

9. А. Р. Гарифзянов, Д. Ф. Гайнутдинова, Г. К. Будников. Экстракционно-кинетический метод определения селена // Современные проблемы химии и технологии экстракции / Сб. статей Т. II. Москва, 1999. С. 43.

10. Д. Ф. Гайнутдинова, С. В. Крюков, А. Р. Гарифзянов, Г. К. Будников. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение селена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов (прошла рецензирование).

11. Д. Ф. Гайнутдинова, Н. В. Ширшова, В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, А. Р. Гарифзянов. Реакция 2,3-димеркаптопропионовой кислоты с метиленовым синим как индикаторная для определения селена кинетическим методом // Журн. аналит. химии (прошла рецензирование).

12. А. Р. Гарифзянов, Г. К. Будников, В. Ф. Торопова, Д. Ф. Гайнутдинова. Новые индикаторные реакции с участием серосодержащих органических соединений при определении селена кинетическим методом // Журн. аналит. химии (прошла рецензирование).

13. Д. Ф. Гайнутдинова, А. Р. Гарифзянов, Г. К. Будников, В. Ф. Торопова. Кинетический метод определения селена, основанный на новой индикаторной реакции восстановления метиленового синего 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия (унитиолом) // IV Всеросс. конф. с международным участием по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2000" / Тез. докл. Изд-во Кубанского университета: Краснодар, 2000. С.

14. Н. В. Ширшова, Д. Ф. Гайнутдинова, А. Р. Гарифзянов. Определение селена в донных отложениях экстракционно-кинетическим методом // IV Всеросс. конф. с международным участием по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2000" / Тез. докл. Изд-во Кубанского университета: Краснодар, 2000. С.

2-00

Отпечатано в ООО «СИДДХИ-СЕКЬЮРИТИ».
Казань, ул. Журналистов, 1/16, офис 211. Тел. (8432) 76-74-59
Лицензия №0130 от 1.08.98 г.
Заказ №308. Тираж 100 экз.
Формат 60x84/1. Бумага офсетная. Печать – ризография.